

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180043

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/64

C09K 11/08

G02B 1/00

(21)Application number : 2000-375085

(71)Applicant : NEMOTO &amp; CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.2000

(72)Inventor : SADO TAKESHI  
TERANISHI TAKASHI

## (54) VACUUM ULTRAVIOLET EXCITATION-TYPE PHOSPHOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a vacuum ultraviolet excitation-type phosphor capable maintaining high luminance and stable chromaticity over a long period.

**SOLUTION:** This vacuum ultraviolet excitation-type phosphor for plasma display panels is obtained by the following steps: a feedstock comprising 35.5 g of BaCO<sub>3</sub>, 19.8 g of MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, 102.0 g of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.5 g of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.1 g of AlF<sub>3</sub> as the flux is baked in air at 1,000° C for one hour and then baked again at 1,550° C for 3 h in an N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixed gas atmosphere; of the resultant powder, 60-mesh-passed powder is further baked again in an N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixed gas atmosphere at 1,550° C for 3 h; the resultant powder is passed through a 200-mesh sieve to obtain the objective phosphor with a composition of the general formula: BaMgAl<sub>x</sub>O<sub>17</sub>:Eu (8 ≤ x ≤ 11.1). This phosphor thus obtained, which has a crystal lattice constant c of as small as 22.625 Å; to 22.640 Å; is hard to deteriorate even if subjected to heat treatment, therefore affording stable high luminance and chromaticity over a long period.

BaCO <sub>3</sub>	35.5g
MgCO <sub>3</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	19.8g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102.0g
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5g

← 混合

← 焼成、空気中1000°C×1hr

← 焼成、還元雰囲気1550°C×3hr

← 篩い分け、60メッシュ未満

← 焼成、還元雰囲気1550°C×3hr

← 粉砕・分散ビーズミル

← 篩い分け、200メッシュ未満

BaMgAl<sub>x</sub>O<sub>17</sub>:Eu (8 ≤ x ≤ 11.1)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-180043

(P2002-180043A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM 4 H 0 0 1
11/08		11/08	B
G 0 2 B 1/00		G 0 2 B 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-375085 (P2000-375085)

(22) 出願日 平成12年12月8日 (2000. 12. 8)

(71) 出願人 390031808

根本特殊化学株式会社

東京都杉並区上荻1丁目15番1号 丸三ビル内

(72) 発明者 佐戸 武史

東京都杉並区上荻1-15-1 丸三ビル  
根本特殊化学株式会社内

(72) 発明者 寺西 喬

東京都杉並区上荻1-15-1 丸三ビル  
根本特殊化学株式会社内

(74) 代理人 100062764

弁理士 権澤 義 (外2名)

Fターム (参考) 4H001 CA02 CF02 XA08 XA12 XA13  
XA56 YA63

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起型蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 高輝度および安定した色度を長期に亘って維持できる真空紫外線励起型蛍光体を提供する。

【解決手段】  $\text{BaCO}_3$  35.5 g、 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  19.8 g、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  102.0 g、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  3.5 g、融剤の  $\text{AlF}_3$  0.1 g を混合する。混合した混合原料を空气中1000℃で1時間焼成した後、 $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  混合ガス雰囲気中で1550℃、3時間再焼成する。60メッシュを通過した粉末を  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  混合ガス雰囲気中で1550℃、3時間再々焼成する。200メッシュを通過させ、一般式が  $\text{BaMgAl}_{17}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  で  $9.8 \leq x \leq 11.1$  の組成のプラズマディスプレイパネル用の真空紫外線励起型蛍光体を得る。結晶の格子定数  $c$  が22.625 Å以上22.640 Å以下に小さくでき、加熱処理でも劣化しにくく、長期に亘って安定した高輝度および色度を得ることができる。

$\text{BaCO}_3$	35.5g
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19.8g
$\text{Al}_2\text{O}_3$	102.0g
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	3.5g

- ← 混合
- ← 焼成、空气中1000℃×1hr
- ← 焼成、還元雰囲気1550℃×3hr
- ← 篩い分け、60メッシュ未満
- ← 焼成、還元雰囲気1550℃×3hr
- ← 粉碎・分散ビーズミル
- ← 篩い分け、200メッシュ未満

 $\text{BaMgAl}_{17}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  ( $9.8 \leq x \leq 11.1$ )

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 混合原料を空气中で焼成しこの空气中で焼成した前記混合原料を還元雰囲気中で再焼成することにより生成されたBaおよびMgとEuおよびMnのうちの少なくともいずれか一つとを含有するアルミン酸塩蛍光体であることを特徴とした真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項2】 空气中で焼成する温度は、650℃以上1100℃以下であることを特徴とした請求項1記載の真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項3】 アルミン酸塩は、一般式が $BaMgAl_xO_{17}:Eu$ で表され、 $9.8 \leq x \leq 11.1$ であることを特徴とした請求項1または2記載の真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項4】 格子定数cの値は、22.625Å以上22.640Å以下であることを特徴とした請求項1ないし3いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、BaおよびMgとEuおよびMnのうちの少なくともいずれか一つとを含有するアルミン酸塩蛍光体で真空紫外線により励起する真空紫外線励起型蛍光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、例えば希ガス放電ランプや高負荷蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネルなどに使用され、キセノン、ヘリウム、ネオンなどの希ガスの放電により生じる波長が約200nm以下の真空紫外線により励起されて発光する真空紫外線励起型蛍光体として、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$  (赤色)や $BaAl_{12}O_{19}:Mn$  (緑色)、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$  (青色)、 $Zn_2SiO_4:Mn$  (緑色)などが知られている。

【0003】ところで、真空紫外線励起型蛍光体は、波長が比較的に短い真空紫外線により励起されて発光するので、紫外線の照射や放電に伴うイオン衝撃、放電により飛散する電極の金属材料が真空紫外線励起型蛍光体の表面に付着するなど、経時的に劣化して輝度が低下する現象がある。

【0004】特に一般式が $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ で表される青色で発光する蛍光体は、還元雰囲気中で焼成されて調製されることから、プラズマディスプレイで使用する他の色成分の $Zn_2SiO_4:Mn$  (緑色発光)や $(Y, Gd)BO_3:Eu$  (赤色発光)に比してベーキング劣化による輝度低下および経時的な輝度低下や発光スペクトルの変化による色度のシフトなどが大きい。

【0005】このため、例えばプラズマディスプレイパネルなどでは、3電極構造などにより電極構造を改良して真空紫外線や希ガスの放電によるイオン衝撃から真空紫外線励起型蛍光体を保護するセル構造を採用したり、電極に酸化マグネシウムなどの保護層を設けて電極から

発生するイオンなどを低減したり、塗装や乾燥における蛍光体のベーキング劣化を改良する目的で特開平8-319483号公報に記載のように真空紫外線励起型蛍光体の粒子表面にりん酸系化合物を被覆形成して保護するなどの構成が採られている。

【0006】しかしながら、これらセル構造や、電極への保護層の形成、特開平8-319483号公報に記載のような真空紫外線励起型蛍光体の粒子表面の被覆などでは、例えばプラズマディスプレイパネルで要求される基本性能である発光高効率性や短残光性、高演色性の他に、経時変化に伴う輝度の低下が少なく長期間に亘って高輝度が得られる特性が十分に得られない。

【0007】一方、一般式が $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ で表されるアルミン酸塩で青色に発光する蛍光体として、例えば特開平8-60147号公報に記載の構成が知られている。

【0008】この特開平8-60147号公報に記載の蛍光体は、特に蛍光ランプに使用した際に、蛍光ランプの点灯時に輝度低下が少なくなるように、Ba、Mg、AlおよびEuが所定の割合となるように適宜原料を混合し、所定の条件下で還元焼成し、蛍光体の結晶の格子定数cが $22.50\text{\AA} < c < 22.65\text{\AA}$ となるようにする構成が採られている。

【0009】ところで、一般式が $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ で表される真空紫外線励起型蛍光体を例えばプラズマディスプレイパネル用に用いる場合には、共付活剤のEuがある程度多くなると、真空紫外線により結晶系から遊離したり、プラズマディスプレイパネルの製造の際に真空紫外線励起型蛍光体を焼き付ける際の加熱処理によりEuが酸化するなどのベーキング劣化により、高輝度が得られなくなるおそれがある。このため、特開平8-60147号公報に記載のように、結晶の格子定数cが $22.50\text{\AA} < c < 22.65\text{\AA}$ となるBa、Mg、AlおよびEuの配合割合を設定しても、プラズマディスプレイパネルに用いる場合には、高輝度が得られなくなるおそれがある。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の真空紫外線励起型蛍光体では、ベーキング劣化による輝度低下および経時的な輝度低下や発光スペクトルの変化による色度のシフトなどが大きく、例えセル構造や、電極への保護層の形成、特開平8-319483号公報に記載のような真空紫外線励起型蛍光体の粒子表面の被覆などでは、輝度の経時変化に伴う輝度の低下が少ない輝度維持特性が不十分である。

【0011】また、特開平8-60147号公報に記載のように、蛍光体の結晶の格子定数cが $22.50\text{\AA} < c < 22.65\text{\AA}$ となるようにBa、Mg、AlおよびEuを所定の割合に設定するものでも、プラズマディスプレイパネル用に用いる場合には、高輝度が得られなく

なるおそれがある。

【0012】本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、高輝度および安定した色度が得られる真空紫外線励起型蛍光体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の真空紫外線励起型蛍光体は、混合原料を空气中で焼成しこの空气中で焼成した前記混合原料を還元雰囲気中で再焼成することにより生成されたBaおよびMgとEuおよびMnのうちの少なくともいずれか一つとを含有するアルミン酸塩蛍光体であるものである。

【0014】そして、混合原料を空气中で焼成した後還元雰囲気中で再焼成してBaおよびMgとEuおよびMnのうちの少なくともいずれか一つとを含有するアルミン酸塩蛍光体を得ることにより、例えば空气中での焼成をしないで還元雰囲気中で焼成するのみとしたアルミン酸塩蛍光体に比して、結晶の格子定数 $c$ の値が小さくなり、例えば加熱処理による輝度の低下や色度のシフトが生じるベーキング劣化や真空紫外線が照射されて輝度の低下や色度のシフトが生じる経時変化が抑制され、安定した高輝度および色度が容易に得られる。

【0015】請求項2記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項1記載の真空紫外線励起型蛍光体において、空气中で焼成する温度は、650℃以上1100℃以下であるものである。

【0016】そして、空气中で650℃以上1100℃以下で焼成することにより、例えばアルミン酸ユーロビウムなどの不純物を生成することなく確実に格子定数 $c$ の値が小さくなり、安定した高輝度および色度が容易に得られる。

【0017】ここで、焼成する温度が650℃より小さくなると、空气中で焼成する効果が得られない。一方、焼成する温度が1100℃より高くなると、例えばアルミン酸ユーロビウムなどの不純物が生成し、輝度が低下するおそれがある。このことから、空气中で焼成する温度を650℃以上1100℃以下とする。

【0018】請求項3記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項1または2記載の真空紫外線励起型蛍光体において、アルミン酸塩は、一般式が $BaMgAl_{1-x}O_{17}:Eu$ で表され、 $9.8 \leq x \leq 11.1$ であるものである。

【0019】そして、アルミン酸塩として一般式が $BaMgAl_{1-x}O_{17}:Eu$ で表され $9.8 \leq x \leq 11.1$ とすることにより、例えばアルミン酸マグネシウムなどの不純物を生成することなく、確実に格子定数 $c$ の値が小さくなり、安定した高輝度および色度が容易に得られるとともに、一般式が $BaMgAl_{1-x}O_{17}:Eu$ の青色の発光色である良好な色特性が得られる。

【0020】ここで、 $x$ が9.8より小さな値あるいは $x$ が11.1より大きな値となると、例えばアルミン酸

マグネシウムなどの副生成物を生成し、色度シフトや輝度低下を生じるおそれがあるため、 $9.8 \leq x \leq 11.1$ とする。

【0021】請求項4記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項1ないし3いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体において、格子定数 $c$ の値は、22.625Å以上22.640Å以下であるものである。

【0022】そして、格子定数 $c$ の値を22.625Å以上22.640Å以下とすることにより、蛍光体として機能するための結晶構造が安定化してベーキング劣化や経時変化が確実に抑制され、確実に安定した高輝度および色度が得られる。

【0023】ここで、結晶の格子定数 $c$ の値が22.625Åより小さくなると、真空紫外線の照射により高輝度で発光するアルミン酸塩蛍光体としての結晶構造が得られなくなって他の結晶形態となるおそれがある。一方、結晶の格子定数 $c$ の値が22.640Åより大きくなると、ベーキング劣化や経時変化が生じやすくなり、安定した高輝度および色度が得られなくなる。このことから、格子定数 $c$ の値を22.625Å以上22.640Å以下とする。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態における真空紫外線励起型蛍光体の製造工程について図1を参照して説明する。

【0025】図1に示すように、まず、十分に乾燥して恒量となったバリウム化合物としての例えば炭酸バリウム( $BaCO_3$ )の粉末、マグネシウム化合物としての例えば含水塩基性炭酸マグネシウム( $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ )、アルミニウム化合物として例えば酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )、および、ユーロビウム化合物として例えば酸化ユーロビウム( $Eu_2O_3$ )を適宜秤量し、適量の融剤として例えばフッ化アルミニウム( $AlF_3$ )とともに例えば混合手段としてボールミルを用いて4〜5時間程度混合する。なお、各原料は、炭酸塩や酸化物、水酸化物に限らずいずれの化合物でもよい。また、原料の混合は、ボールミルにて湿式で混合したり、ボールミルにより混合する他に共沈法や各金属をアルコキシドとしたものを原料に用い液相で混合するなど、いずれの方法でもできる。

【0026】そして、混合原料である混合された混合粉末を空气中で焼成、例えば高純度アルミナるつぼを用いて650℃以上1100℃以下、好ましくは850℃以上1000℃以下で焼成する。

【0027】次に、この空气中で焼成した混合粉末を還元雰囲気中で焼成すなわち再焼成、例えば高純度アルミナるつぼを用いて窒素( $N_2$ )—水素( $H_2$ )混合ガス( $H_2:3\%$ )雰囲気中で1550℃、3時間焼成し、一般式が $BaMgAl_{1-x}O_{17}:Eu$ で表される真空紫外線励起型蛍光体を得る。なお、焼成後に例えば60メッシュの篩で

あるナイロンメッシュを通過した粉末を、再度高純度アルミナるつぽを用いて窒素( $N_2$ )—水素( $H_2$ )混合ガス( $H_2$ : 3%)雰囲気中で1550℃、3時間焼成、すなわち再々焼成してもよい。また、共沈法の場合には、一旦水分を除去した後に同様に焼成する。また、アルコキシドを原料とした場合には、混合後に水を加えて加水分解し、得られた水酸化物の沈殿物を分集して十分に水分を除去した後に同様に焼成する。

【0028】そして、十分に冷却された後に、焼成物を例えば分散手段としてビーズミルを用いて1時間程度湿式で粉砕および分散し、水洗する。ここで、焼成された焼成物の粉砕・分散は、ビーズミルに限らず、ボールミルや他のいずれの分散装置を用いてもよい。

【0029】この後、粉砕・分散され水洗された真空紫外線励起型蛍光体の粉末を脱水して恒量に達するまで十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、所定の粒度となる可視光下では略乳白色の真空紫外線励起型蛍光体の粉末を得る。

【0030】そして、得られた真空紫外線励起型蛍光体の粉末を例えば有機材料などのバインダと適宜混合して調製した塗料を印刷形成するなどにより、希ガス放電ランプや高負荷蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネルなどを形成する。

【0031】次に、上記実施の形態の作用を実験例1ないし4を用いて説明する。

【0032】(実験例1)まず、一般式が $Ba_{0.9}Mg_{1.0}Al_{10.0}O_{17}:Eu$ で表される真空紫外線励起型蛍光体の調製時における空気中での焼成の有無による結晶の格子定数に及ぼす影響を検討する実験をした。

【0033】(試料の調製)原料として、十分に乾燥して恒量となったバリウム化合物としての炭酸バリウム( $BaCO_3$ )粉末35.5g、マグネシウム化合物としての含水塩基性炭酸マグネシウム( $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ) (神島化学工業株式会社製 商品名: GP-30)粉末19.8g(MgO換算値で40.8質量%)、アルミニウム化合物としての酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )粉末102.0g、ユーロピウム化合物としての酸化ユーロピウム( $Eu_2O_3$ )粉末3.5g、および、融剤としてのフッ化アルミニウム( $AlF_3$ )0.1g( $Al_2O_3$ に対して0.1質量%)を配合して適宜混合する。

【0034】なお、配合により、BaおよびEuの合計に対するEuのモル比( $Eu/(Ba+Eu)$ )は0.100、BaおよびEuの合計に対するMgのモル比( $Mg/(Ba+Eu)$ )は1.000、および、BaおよびEuの合計に対するAlのモル比( $Al/(Ba+Eu)$ )は10.0である。

【0035】そして、混合した原料を空気中で高純度アルミナるつぽを用いて1000℃で1時間焼成した後、窒素( $N_2$ )—水素( $H_2$ )混合ガス( $H_2$ : 3%)による

還元雰囲気中で高純度アルミナるつぽを用いて1550℃で3時間再焼成した。この再焼成後に十分冷却させて60メッシュのナイロンメッシュの篩を用いて篩い分けし、通過した粉末をさらに窒素( $N_2$ )—水素( $H_2$ )混合ガス( $H_2$ : 3%)による還元雰囲気中で高純度アルミナるつぽを用いて1550℃で3時間再々焼成した。

【0036】この3度目の焼成により得られた焼成物を冷却した後、ビーズミルにて粉砕および分散し、水洗して乾燥した後に200メッシュのメッシュの篩を通過させて、一般式が $Ba_{0.9}Mg_{1.0}Al_{10.0}O_{17}:Eu_{0.1}$ で表される真空紫外線励起型蛍光体(試料1-(1))を得た。ここで、得られた真空紫外線励起型蛍光体の粒径は、図2に示すように、粒度分布がD-50で約2.8 $\mu m$ 、最大粒径が約8 $\mu m$ である。ここで、D-50の値は、レーザ回折散乱法による粒度分布の測定により、細かい側からの延べ体積算値が全体積算値の50%に達する粒径、すなわち、粒径が細かい側からの延べ体積算値が50%となる位置で粒径が約2.8 $\mu m$ となることを意味する。

【0037】また、試料1-(1)の製造工程において、空気中での1時間の焼成温度を650℃または1100℃としてそれぞれ真空紫外線励起型蛍光体(試料1-(2)および試料1-(3))を得た。

【0038】また、試料1-(1)の製造工程において、空気中での1000℃で1時間の焼成を行わずに還元雰囲気でのみ焼成して真空紫外線励起型蛍光体(試料1-(4))を得た。

【0039】(格子定数、輝度および色度の測定)上記製造工程により調製した各真空紫外線励起型蛍光体(試料1-(1)~試料1-(4))を、粉末X線回折分析法によりX線回折をし、得られたX線パターンに基づいてリートベルト解析法により格子定数aおよび格子定数cを求めた。その結果を表1に示す。

【0040】また、上記調製した真空紫外線励起型蛍光体(試料1-(1)~試料1-(4))に、146nmにピーク波長を有する真空紫外線を照射して輝度および色度を測定した。なお、146nmにピーク波長を有する真空紫外線は真空紫外エキシマ光照射装置(ウシオ電機株式会社製)を用いて照射した。また、輝度の測定は、ミノルタカメラ株式会社製の輝度計(商品名: LS-110)により測定した。さらに、色度の測定は、ミノルタカメラ株式会社製の色度計(商品名: CS-100)により測定した。その結果を表1に示す。なお、相対輝度は、試料1-(1)を100としたときの相対値である。また、輝度計により輝度を測定する際に、視感度補正するため、青色領域では色度(y)が高く、緑色にシフトするほど高い輝度となることから、輝度(相対輝度)を色度(y)で除算して色度による輝度への影響を相殺した値も記載する。

【0041】

【表1】

条 件 Ba <sub>0.9</sub> Mg <sub>1.0</sub> Al <sub>10.0</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.1</sub>						
試 料	空气中 焼成温度	格子定数 a (Å)	格子定数 c (Å)	1-(1)に対する 相対輝度 (%)	色 度 (x, y)	相対輝度/ 色度(y)
1-(1)	1000℃	5.628	22.635	100.0	0.148,0.055	1818
1-(2)	650℃	5.629	22.639	99.8	0.148,0.057	1751
1-(3)	1100℃	5.628	22.635	97.1	0.148,0.053	1832
1-(4)	焼成無	5.630	22.641	99.6	0.148,0.058	1717

この表1に示す結果から、真空紫外線励起型蛍光体の製造において、空气中で焼成した後に還元雰囲気中で焼成した試料1-(1)～試料1-(3)は、空气中で焼成せずに還元雰囲気中でのみ焼成した試料1-(4)に比して、格子定数aおよび格子定数cの値が小さい、特に格子定数cの値が小さいことがわかった。また、試料1-(1)、試料1-(2)および試料1-(4)の輝度および色度はほぼ同等の結果が得られたが、空气中で焼成する温度を1100℃とした試料1-(3)は、若干輝度の低下が認められた。

【0042】このことから、高輝度および空气中で焼成した後に還元雰囲気中で焼成することにより、結晶の格子定数、特に格子定数cの値が小さくなることがわかった。すなわち、良好な高輝度および色度を得るためには、還元雰囲気中で焼成する前に空气中で焼成する必要がある、特に高輝度を得るためには、空气中での焼成の温度を1100℃以下にすることが好ましいことがわかった。

【0043】なお、空气中での焼成温度を1100℃を越え、例えばアルミン酸ユーロピウムなどの不純物が生成することにより輝度が低下するものと考えられる。

【0044】(実験例2)次に、耐熱性、すなわち加熱処

理による輝度および色度に及ぼす影響を検討する実験をした。

【0045】(試料の調製)上記実験例1で得られた真空紫外線励起型蛍光体(試料1-(1))30gを、市販のエチレンセルロース系バインダ70gと十分に混練し、アルミナ基板上に厚さ約30μmでスクリーン印刷し、空气中で150℃で24時間乾燥した。この後、空气中で約500℃で15分間加熱し、室温まで冷却した後、アルミナ基板上の粉末を回収し、200メッシュのナイロンメッシュの篩を用いて通過した粉体を、耐熱性評価用の試料(試料2-(1))とした。同様に、各試料1-(2)～試料1-(4)を用いて耐熱評価用の試料(試料2-(2)～試料2-(4))を調製した。

【0046】(輝度および色度の測定)上記得られた耐熱評価用の各試料(試料2-(1)～試料2-(4))に、上記実験例1と同様に146nmにピーク波長を有する真空紫外線を照射して輝度および色度を測定するとともに、色度による輝度への影響を相殺するために輝度(相対輝度)を色度(y)で除算する計算をした。さらに、ベーキング劣化する加熱処理による輝度および色度の変化量を算出した。その結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

条 件 Ba <sub>0.9</sub> Mg <sub>1.0</sub> Al <sub>10.0</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.1</sub> ;バインダと混練後に、空气中500℃加熱後						
試 料	試料1-(1)に対する 相対輝度 (%)	色 度 (x, y)	相対輝度/ 色度(y)	輝度 変化量	色度(x) 変 化 量	色度(y) 変 化 量
2-(1)	94.8	0.146,0.072	1317	-5.2	-0.002	+0.017
2-(2)	90.2	0.146,0.075	1203	-9.6	-0.002	+0.018
2-(3)	91.8	0.146,0.070	1311	-5.3	-0.002	+0.017
2-(4)	88.1	0.146,0.077	1144	-11.5	-0.002	+0.019

この表2に示す結果から、真空紫外線励起型蛍光体の製造において、空气中で焼成後に還元雰囲気中で焼成した格子定数cの値が比較的小さい試料2-(1)～試料2-(3)は、空气中で焼成せずに還元雰囲気中でのみ焼成した格子定数cの値が比較的大きい試料2-(4)に比して、加熱処理による輝度および色度の変化が小さいことが認められた。特に、格子定数cの値が小さい試料2-(1)および試料2-(3)が加熱による輝度および色度の変

化が小さいことが認められ、空气中で焼成する温度が低い650℃で焼成した試料2-(2)では、輝度および色度の変化が空气中で1000℃あるいは1100℃で焼成した試料2-(1)および試料2-(3)より大きい傾向となった。

【0048】これら実験例1および実験例2の結果から、真空紫外線励起型蛍光体の製造において、空气中で焼成した後に還元雰囲気中で焼成することにより、空気

中で焼成せずに還元雰囲気のみで焼成する場合に比して、結晶の格子定数 $c$ の値が小さくなり、加熱処理によるベーキング劣化が生じにくくなり、安定した高輝度および色度を得られることがわかった。そして、加熱処理によりベーキング劣化が生じ難いことから、結晶が加熱に対して安定であると思料でき、真空紫外線の照射による経時変化も生じにくいと思料できる。特に、空气中で焼成する温度を $650^{\circ}\text{C}$ 以上 $1100^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $1000^{\circ}\text{C}$ とすることにより、加熱による劣化を防止できることがわかった。

【0049】なお、空气中での焼成温度が $650^{\circ}\text{C}$ より低くなると、空气中での焼成の効果が得られない、すなわち $650^{\circ}\text{C}$ 以上で焼成することにより、酸素が原料中の炭酸成分と結合して除去され、還元雰囲気中での焼成の際に酸素が安定して結晶内に固定され、結晶中の酸素欠陥が生じずに結晶の格子定数 $c$ が小さくなるものと考えられる。なお、空气中での焼成温度が $1000^{\circ}\text{C}$ を超えると、実験例1で記載したように、例えばアルミン酸ユーロピウムなどの不純物が生成することにより輝度が低下するものと考えられる。このことから、空气中で焼成する温度を $650^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $1000^{\circ}\text{C}$ とするとよい。

【0050】(実験例3)次に、一般式が $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{1.0}\text{Al}_{9.8-11.1}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$

$\text{O}_{17}:\text{Eu}$ で表される真空紫外線励起型蛍光体における組成比、特にAlのモル比と結晶の格子定数 $c$ との関係を検討する実験をした。

【0051】(試料の調製) Alのモル比(Al/(Ba+Eu))がそれぞれ9.8、10.3、11.1となるように実験例1で使用した原料を配合し、実験例1と同様に $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{1.0}\text{Al}_{9.8}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ 、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{1.0}\text{Al}_{10.3}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ 、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{1.0}\text{Al}_{11.1}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ を調製し、それぞれを試料3-(1)、試料3-(2)、試料3-(3)とした。

【0052】(格子定数、輝度および色度の測定)上記調製した各真空紫外線励起型蛍光体(試料3-(1)~試料3-(3))を、実験例1と同様に、 $146\text{ nm}$ にピーク波長を有する真空紫外線を照射して輝度および色度を測定した。さらに、輝度および色度を測定した各試料3-(1)~試料3-(3)を粉末X線回折分析法によりX線回折をし、得られたX線パターンに基づいてリートベルト解析法により格子定数 $a$ および格子定数 $c$ を求めた。これらの結果を表3および図3および図4に示す。なお、比較として、実験例1で得られた試料1-(1)の結果も併せて表記する。

【0053】

【表3】

条 件	$\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{1.0}\text{Al}_{9.8-11.1}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$					
試 料	Al/ (Ba+Eu)	格子定数 $a$ [Å]	格子定数 $c$ [Å]	1-(1)に対する 相対輝度 (%)	色 度 ( $x, y$ )	相対輝度/ 色度( $y$ )
3-(1)	9.8	5.629	22.640	98.0	0.148, 0.053	1849
1-(2)	10.0	5.628	22.635	100.0	0.148, 0.055	1818
3-(2)	10.3	5.627	22.627	104.0	0.148, 0.055	1891
3-(3)	11.1	5.625	22.634	102.7	0.148, 0.061	1684

この表3に示す結果から、Alのモル比(Al/(Ba+Eu))が大きくなるにしたがって、結晶の格子定数 $a$ が小さくなる傾向が認められたが、格子定数 $c$ はAl/(Ba+Eu)が10.3付近で最小となる傾向が認められた。さらに、格子定数 $c$ が最小となるAl/(Ba+Eu)が10.3で最も高輝度となることが認められた。また、色度については、Al/(Ba+Eu)が大きい11.1では、色度( $y$ )の値が大きくなり、良好な色特性が得られなくなる傾向が認められた。

【0054】このことから、Alのモル比(Al/(Ba+Eu))を9.8以上11.1以下、特に10.3とすることにより、高輝度かつ良好な色度を得られることがわかった。

【0055】なお、Alのモル比(Al/(Ba+Eu))が9.8より小さな値あるいは $x$ が11.1より大きな値となると、アルミン酸マグネシウムなどの副生成物を生成生じることにより、高輝度および良好な色特性が得られなくなるものと考えられる。

【0056】(実験例4)次に、Alのモル比と加熱による輝度および色度に及ぼす影響を検討する実験をした。

【0057】(試料の調製)上記実験例3で得られた各試料3-(1)~試料3-(3)を、実験例2と同様に、空气中で約 $500^{\circ}\text{C}$ で15分間加熱処理し、それぞれを耐熱評価用の試料(試料4-(1)、試料4-(2)、試料4-(3))とした。

【0058】(輝度および色度の測定)上記得られた耐熱評価用の各試料(試料4-(1)~試料4-(3))に、上記実験例1と同様に $146\text{ nm}$ にピーク波長を有する真空紫外線を照射して輝度および色度を測定するとともに、色度による輝度への影響を相殺するために輝度(相対輝度)を色度( $y$ )で除算する計算をした。さらに、加熱による輝度および色度の変化量を算出した。その結果を表4に示す。なお、比較として、実験例2で得られた試料2-(1)の結果も併せて表記する。

【0059】

【表4】



Ba <sub>0.9</sub> Mg <sub>1.0</sub> Al <sub>10.9</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.1</sub> ; バインダと混練後に、空气中500℃加熱後						
条 件	試料(1)に対する相対輝度 (%)	色 度 (x, y)	相対輝度/色度(y)	輝度変化量	色度(x)変化量	色度(y)変化量
4-(1)	90.0	0.146, 0.070	1286	-8.0	-0.002	+0.017
2-(1)	94.8	0.146, 0.072	1317	-5.2	-0.002	+0.017
4-(2)	101.9	0.146, 0.070	1456	-2.1	-0.002	+0.015
4-(3)	98.0	0.146, 0.077	1273	-4.7	-0.002	+0.016

この表4に示す結果から、Al/(Ba+Eu)が小さい9.8では、加熱により輝度が低下する傾向が認められた。そして、Al/(Ba+Eu)が10.3では、輝度の低下および色度のシフトが抑制されることが認められた。

【0060】これら実験例3および実験例4から、特に加熱処理による劣化が少なく、結晶の格子定数cが小さくなって安定した良好な高輝度および色度を得るためには、Alのモル比(Al/(Ba+Eu))を9.8以上11.1以下、特に10.3とするとよいことがわかった。

【0061】上述したように、原料が混合された混合原料を空气中で焼成した後に還元雰囲気中で再焼成して、BaおよびMgとEuおよびMnのうちの少なくともいずれか一つとを含有するアルミン酸塩蛍光体である一般式がBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euで表される真空紫外線励起型蛍光体を製造するため、結晶の格子定数の値を小さくでき、すなわち格子定数cを22.625Å以上22.640Å以下にでき、加熱処理により輝度の低下や色度のシフトが生じるベーキング劣化や真空紫外線の照射により輝度の低下や色度のシフトが生じる経時変化を生じることが抑制でき、安定した良好な高輝度および色度を得ることができる。

【0062】また、格子定数cの値を22.625Å以上22.640Å以下とするため、真空紫外線励起型蛍光体として機能するための結晶構造が安定化して、ベーキング劣化や経時変化が生じにくくなり、安定した良好な高輝度および色度を確実に得ることができる。

【0063】そして、空气中で焼成する温度を650℃以上1100℃以下とすることにより、アルミン酸ユーロピウムなどの不純物を生成することなく確実に格子定数cの値を小さくでき、すなわち格子定数cの値を22.625Å以上22.640Å以下にでき、安定した良好な高輝度および色度を容易に得ることができる。

【0064】さらに、Alのモル比(Al/(Ba+Eu))を9.8以上11.1以下とすることにより、さらに安定した高輝度、良好な色特性および色度のシフトの抑制が容易に確実に得ることができる。

【0065】したがって、特にプラズマディスプレイパネル用に用いる真空紫外線励起型蛍光体として良好である。

【0066】なお、上記実施の形態において、プラズマディスプレイパネル用に限らず、希ガス放電ランプや高負荷蛍光ランプなど、真空紫外線を照射することにより励起して発光するBa、Mg、EuおよびMnのうちのいずれか一つを含有するアルミン酸塩であるいずれの真空紫外線励起型蛍光体に適用できる。

【0067】そして、プラズマディスプレイパネル用でない真空紫外線励起型蛍光体であれば、空气中での焼成後に還元雰囲気中で焼成を焼成すれば、結晶の格子定数cを22.625Å以上22.640Å以下とならなくてもよい。

【0068】また、空气中での焼成温度は、650℃以上1100℃以下に限られない。

【0069】さらに、Alのモル比は、9.8以上11.1以下に限られない。

【0070】

【発明の効果】請求項1記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、混合原料を空气中で焼成した後に還元雰囲気中で再焼成してBaおよびMgとEuおよびMnのうちの少なくともいずれか一つとを含有するアルミン酸塩蛍光体を得るため、結晶の格子定数cの値を小さくでき、例えばベーキング劣化や経時変化を抑制でき、安定した高輝度および色度を容易に得ることができる。

【0071】請求項2記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項1記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、空气中で650℃以上1100℃以下で焼成するため、例えばアルミン酸ユーロピウムなどの不純物を生成することなく確実に格子定数cの値を小さくでき、安定した高輝度および色度を容易に得ることができる。

【0072】請求項3記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項1または2記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、一般式がBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euで表され9.8≤x≤11.1とするため、例えばアルミン酸マグネシウムなどの不純物を生成することなく、確実に格子定数cの値を小さくでき、安定した高輝度および色度を容易に得ることができるとともに、一般式がBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euの青色の発光色である良好な色特性を得ることができる。

【0073】請求項4記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項1ないし3いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、格子定数cの値を22.6

25 Å以上22.640 Å以下とするため、蛍光体として機能するための結晶構造が安定化してベーキング劣化や経時変化を確実に抑制でき、安定した高輝度および色度を確実に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における真空紫外線励起型蛍光体を製造する工程を示すフローチャートである。

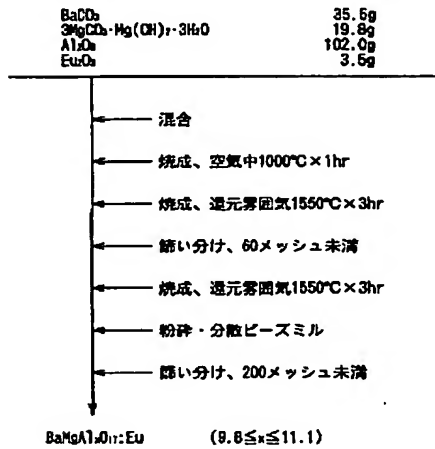
【図2】同上真空紫外線励起型蛍光体の粉末の粒度を示すグラフである。

すグラフである。

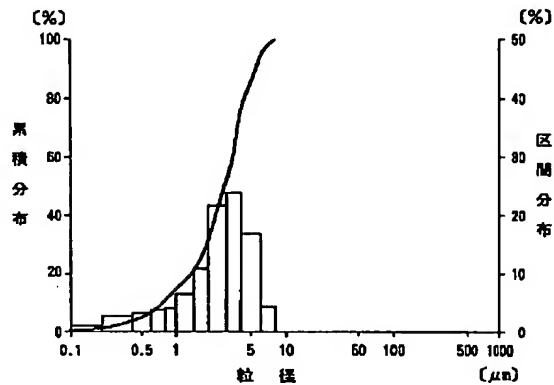
【図3】同上所定のA1モル比で調製した真空紫外線励起型蛍光体のA1モル比と結晶の格子定数aとの関係を示すグラフである。

【図4】同上所定のA1モル比で調製した真空紫外線励起型蛍光体のA1モル比と結晶の格子定数cとの関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



【図4】

【図3】

